

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-106835

(43) 公開日 平成9年(1997)4月22日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40			H 0 1 M 10/40	A
2/16			2/16	P
4/02			4/02	C

審査請求 未請求 請求項の数41 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平8-213517

(22) 出願日 平成8年(1996)8月13日

(31) 優先権主張番号 2 1 5 6 8 0 0

(32) 優先日 1995年8月23日

(33) 優先権主張国 カナダ (C A)

(71) 出願人 393000537

モリ・エナジー (1990) リミテッド

カナダ国 プリティッシュコロンビア州

メープルリッジ市 スチュワート クレ

セント 20000番地

(72) 発明者 ファニユ マオ

カナダ プリティッシュコロンビア州

バーナビー ヒッコリー コート 4824

(74) 代理人 弁理士 米澤 明 (外7名)

(54) 【発明の名称】 非水系の再充電可能電池における過充電保護のための重合性の芳香族添加剤

(57) 【要約】

【課題】 再充電可能なリチウム電池を過充電の濫用から保護する。

【解決手段】 電解質に少量の好適な芳香族添加剤を配合することによって、非水系の再充電可能なリチウム電池を過充電時の濫用に対して保護できる。これら添加剤は、異常に高い電圧で電気化学的に重合することによって、電池の内部抵抗を高くし、電池を保護する。ある種のリチウムイオン電池に対しては、ビフェニル、3-クロロチオフェン、およびフランなどの芳香族添加剤が特に好適である。これら添加剤は、使用可能温度以上の温度における濫用時に、必要がないもので、また重合しないのが好ましい。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 最大動作充電電圧を有する非水系の再充電可能なリチウム電池において、

リチウム挿入化合物正極、

リチウム化合物負極、

セパレータ、

過充電濫用時に電池が保護される電池の最大動作電圧以上の電圧では重合を起こさない非水系の液体電解質、および上記液体電解質に混入した単量体の添加剤、

上記単量体の添加剤が上記最大動作電圧以上の電池電圧で重合することによって、電池の内部電圧を高くし、過充電濫用時に電池を保護するようにした非水系の再充電可能なリチウム電池。

【請求項2】 液体電解質および単量体の混合物が5容量%未満の単量体の添加剤を含有する請求項1に記載した非水系の再充電可能なリチウム電池。

【請求項3】 最大動作充電電圧を有する非水系の再充電可能なリチウム電池において、

リチウム挿入化合物正極、

リチウム化合物負極、

セパレータ、

過充電濫用時に電池が保護される電池の最大動作電圧以上の電圧では重合を起こさない非水系の液体電解質、および上記液体電解質に混入した芳香族添加剤からなり、上記添加剤が上記最大動作電圧以上の電池電圧で重合することによって、電池の内部電圧を高くし、過充電濫用時に電池を保護することを特徴とした非水系の再充電可能なリチウム電池。

【請求項4】 液体電解質および芳香族添加剤の混合物が1～4容量%の芳香族添加剤を含有することを特徴とする請求項3に記載の非水系の再充電可能なリチウム電池。

【請求項5】 芳香族添加剤がビフェニルであることを特徴とする請求項4に記載の非水系の再充電可能なリチウム電池。

【請求項6】 液体電解質およびビフェニルの混合物が2.5重量%のビフェニル添加剤を含有することを特徴とする請求項5に記載の非水系の再充電可能なリチウム電池。

【請求項7】 芳香族添加剤が3-R-チオフェン（ただし、Rは臭素、塩素、またはフッ素からなる群から選択するハロゲンである）であることを特徴とする請求項4に記載の非水系の再充電可能なリチウム電池。

【請求項8】 芳香族添加剤が3-クロロ-チオフェンである請求項3に記載の非水系の再充電可能なリチウム電池。

【請求項9】 液体電解質および3-クロロ-チオフェンの混合物が2～4容量%の3-クロロ-チオフェンを含有することを特徴とした請求項8に記載の非水系の再充電可能なリチウム電池。

【請求項10】 芳香族添加剤がフランであることを特徴とした請求項4に記載の非水系の再充電可能なリチウム電池。

【請求項11】 液体電解質およびフランの混合物が1容量%のフランを含有することを特徴とする請求項10に記載の非水系の再充電可能なリチウム電池。

【請求項12】 上記最大動作充電電圧が4ボルト以上であることを特徴とする請求項2または3に記載の非水系の再充電可能なリチウム電池。

10 【請求項13】 上記リチウム挿入化合物正極がLi, Mn, O₂であることを特徴とする請求項2または3に記載の非水系の再充電可能なリチウム電池。

【請求項14】 上記リチウム挿入化合物正極をLi, CoO₂およびLi, NiO₂からなる群から選択することを特徴とする請求項2または3に記載の非水系の再充電可能なリチウム電池。

【請求項15】 上記リチウム化合物負極が炭素質化合物であることを特徴とする請求項2または3に記載の非水系の再充電可能なリチウム電池。

20 【請求項16】 上記液体電解質がエチレンカーボネートおよびジエチルカーボネートを含むことを特徴とする請求項2または3に記載の非水系の再充電可能なリチウム電池。

【請求項17】 上記液体電解質がエチレンカーボネート、ジエチルカーボネートおよびメチルエチルカーボネートを含むことを特徴とする請求項2または3に記載の非水系の再充電可能なリチウム電池。

【請求項18】 上記液体電解質がLiPF₆を含むことを特徴とする請求項2または3に記載の非水系の再充電可能なリチウム電池。

30 【請求項19】 a) 上記セパレータが動作停止温度をもち、電池温度がこの動作停止温度以上になったときに、電池の内部抵抗を高くすることによって、熱的濫用時に電池を保護し、そして

b) 上記芳香族添加剤が上記動作停止温度未満では重合しない、ことを特徴とする請求項2に記載の非水系の再充電可能なリチウム電池。

【請求項20】 上記セパレータが微孔性ポリオレフィン膜で、上記動作停止温度がこのポリオレフィン膜の融点付近の温度であることを特徴とする請求項19に記載の非水系の再充電可能なリチウム電池。

【請求項21】 上記ポリオレフィン膜をポリプロピレン膜およびポリエチレン膜からなる群から選択することを特徴とする請求項20に記載の非水系の再充電可能な電池。

【請求項22】 最大動作充電電圧を有し、かつリチウム挿入化合物正極、リチウム化合物負極、セパレータ、および過充電濫用時に電池が保護される電池の最大動作電圧以上の電圧では重合を起こさない非水系の液体電解質からなる非水系の再充電可能なリチウム電池に過充電

に対して保護を与える方法において、

a) 電池の上記最大動作電圧以上の電池電圧で重合する単量体添加剤を選択し、そして

b) 上記単量体添加剤が過充電濫用時に重合したときに、電池の内部抵抗を高くし、電池を保護するのに十分な量で上記単量体添加剤を上記液体電解質に混入することからなる、ことを特徴とする非水系の再充電可能なリチウム電池において過充電に対して保護を与える方法。

【請求項23】 液体電解質および単量体添加剤の混合物が5容量%未満の単量体添加剤を含有することを特徴とする請求項22に記載の方法。

【請求項24】 上記単量体添加剤が芳香族系であることを特徴とする請求項22に記載の方法。

【請求項25】 添加剤/電解質混合物が1~4容量%の芳香族添加剤を含有することを特徴とする請求項24に記載の方法。

【請求項26】 芳香族添加剤がビフェニルであることを特徴とする請求項22に記載の方法。

【請求項27】 液体電解質およびビフェニルの混合物が2.5重量%のビフェニル添加剤を含有することを特徴とする請求項26に記載の方法。

【請求項28】 芳香族添加剤が3-R-チオフェン(ただし、Rは臭素、塩素、またはフッ素からなる群から選択するハロゲンである)であることを特徴とする請求項25に記載の方法。

【請求項29】 芳香族添加剤が3-クロロ-チオフェンであることを特徴とする請求項28に記載の方法。

【請求項30】 3-クロロ-チオフェン/電解質混合物が2~4容量%の3-クロロ-チオフェンを含有することを特徴とする請求項29に記載の方法。

【請求項31】 芳香族添加剤がフランであることを特徴とする請求項25に記載の方法。

【請求項32】 フラン/電解質混合物が1容量%のフランを含有することを特徴とする請求項31に記載の方法。

【請求項33】 上記最大動作充電電圧が4ボルト以上であることを特徴とする請求項24に記載の方法。

【請求項34】 上記リチウム挿入化合物正極が Li 、 Mn_2O 、であることを特徴とする請求項24に記載の方法。

【請求項35】 上記リチウム化合物負極が炭素質化合物である請求項24に記載の方法。

【請求項36】 上記液体電解質がエチレンカーボネートおよびジエチルカーボネートを含むことを特徴とする請求項24に記載の方法。

【請求項37】 上記液体電解質がさらにメチルエチルカーボネートを含むことを特徴とする請求項36に記載の方法。

【請求項38】 上記液体電解質が $LiPF_6$ を含むことを特徴とする請求項41に記載の方法。

【請求項39】 最大動作充電電圧を有し、かつリチウム挿入化合物正極、リチウム化合物負極、動作停止温度を有し電池温度がこの動作停止温度以上になったときに、電池の内部抵抗を高くすることによって、熱的濫用時に電池を保護するセパレータ、および過充電濫用時に電池が保護される電池の最大動作電圧以上の電圧では重合を起こさない非水系の液体電解質からなる非水系の再充電可能なリチウム電池の過充電および使用可能温度以上の温度に対して保護を与える方法において、上記液体電解質に、上記最大動作電圧以上の電池電圧では重合するが、上記動作停止温度未満では重合しない芳香族添加剤を混合する際に、上記芳香族添加剤が過充電濫用時に重合した後、電池の内部電圧を高くし、電池を保護するのに十分な量で上記添加剤を使用することを特徴とする過充電および使用可能温度以上の温度に対して保護を与える方法。

【請求項40】 セパレータが微孔性ポリオレフィン膜で、上記動作停止温度がこのポリオレフィン膜の融点付近にあること特徴とする請求項39に記載の方法。

【請求項41】 ポリオレフィン膜がポリプロピレン膜およびポリエチレン膜からなる群から選択されることを特徴とする請求項40に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は非水系の再充電可能なリチウム電池、およびその安全性の改善方法に関する。特に、本発明はリチウムイオン電池の過充電保護手段として重合性芳香族添加剤を使用することに関する。

【0002】

【従来の技術】かつてない程エネルギー密度の高い再充電可能な電池の要求は、再充電可能なリチウム電池に関する研究および開発を盛んなものとしている。リチウムを使用すると、エネルギー密度や電池電圧が高くなり、また保存寿命が延長するが、安全性に問題が生じる(すなわち、火災)。このように安全性に問題があるため、多くの再充電可能なリチウム電池は、その電気化学的作用及び/又は大きさが一般的な使用には向いていない。一般的にいて、リチウム金属単独からなる、あるいはリチウム合金からなる負極を利用する電気化学電池が一般に利用できるのは、極めて小形のもの(大きさがコイン程度の電池)か一次電池(すなわち、再充電できない電池)である。しかし、このような電気化学作用をもつ大形の再充電可能電池は、安全面がそれ程重視されていない、軍用途やある主の遠隔的な給電用途には使用できる。

【0003】最近、リチウムイオン形または「ロッキングチェア形」として知られている再充電可能なリチウム電池が市販されるようになってきているが、このものは、多くの消費者向け電子用途にとって好適な再充電可能な電力源になっている。現在利用できる従来形の再充

電可能な電池（即ち、NiCd電池、NiMH電池、または鉛酸電池）の中でも、これら電池は最大のエネルギー密度（Wh/L）をもっている。さらに、リチウムイオン形電池の動作電圧はほぼ3.5ボルトと十分高く、多くの電子用途では、一つの電池で十分その役割を果たすことができる。

【0004】リチウムイオン形電池の場合、活性正極および負極に対して2種類の異なる挿入化合物を使用する。挿入化合物とは、ゲスト原子（この場合は、リチウム原子である）を可逆的に挿入するホスト固体として作用する化合物である。このような化合物は、注入の可逆性が非常にすぐれているため、電池サイクルが数千回もある再充電可能な電池用途ですぐれた性能を発揮する。リチウムイオン形電池の場合、負極材からリチウムが抽出される。一方、電池放電時には、同時に正極に挿入される。電池の再充電時には、逆の過程が生じる。リチウム原子は、非水系電解質に溶解したイオンとして一方の電極から他方の電極に移動、すなわち「揺動」し、これに対応して電子が電池に対して外部的な回路に流れる。

【0005】LiCoO₂、黒鉛前駆体炭素の電気化学作用に基づく3.6Vのリチウム電池は現在市販されている（例えば、ソニー・エナジーテック社の製品やエイ・ティー・バッテリー社の製品がある）。また、これら以外にも、（米国特許明細書第4,302,518号に記載されている）LiNiO₂や（米国特許明細書第4,507,371号に記載されている）LiM₂O₄を始めとする多数のリチウム遷移金属酸化物も正極材として使用するのに好適である。また、（米国特許明細書第4,725,422号に記載されている）コークスや（米国特許明細書第4,423,125号に記載されている）純粋な黒鉛を始めとする広範囲にわたる炭素質化合物も負極材として使用するのに好適である。上記電池製品では、LiBF₄、塩またはLiPF₆、塩、およびエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネートなどの溶剤混合物からなる非水系電解質を使用している。同様に、これら電池に使用する塩及び／又は溶剤については数多くの選択肢が存在していることが知られている。

【0006】リチウムイオン形電池は、ある種の濫用、特に再充電時に通常の動作電圧を上回るような過充電の濫用には弱い。過充電時、正極から過剰なリチウムが抽出され、これに対応して負極ではリチウムの過剰な挿入、場合によってはめっきが生じる。この結果、両電極の熱的安定性が劣化する。また、過充電の結果、電池の加熱が生じることもある。というのは、入力したエネルギーの多くは蓄積されるというよりは、放散されるからである。熱安定性の低下が電池の加熱とともに生じると、過充電時に熱が散逸し、火災が発生する恐れがある。したがって、多くのメーカーは、過充電の濫用に対する保護レベルを上げる手段として別に安全装置を組み

込むことにしている。例えば、前記ソニー社の製品には、（米国特許明細書第4,943,497号に記載されているように）過充電の濫用時に作動する遮断装置を内部に組み込んである。このような装置は有効ではあるが、これらを組み込むコストが必要になる上に、装置自体、およびその動作の信頼性に関して問題が出てくる。より重要なことだが、電池の構成成分の熱的熱安定性が低下し、このため、機械的濫用に対していっそう弱くなることである。内部で遮断された電池を外から放電して、安全に廃棄するためにエネルギーを取り出すことは不可能である。

【0007】ヨーロッパ特許出願第614239号において、Tadiranは重合性電解質の使用によって、過充電および動作温度以上における濫用の両者に対して非水系の再充電可能な電池を保護する方法を開示している。液体電解質の場合、電池の最大動作電圧または最高動作温度以上の電池電圧で重合するので、電池の内部抵抗が高くなり、電池が保護される。この方法は、リチウム金属単独、リチウム合金、及び／又はリチウム挿入化合物を使用したリチウム電池には好適である。しかし、バルクの電解質特性に同時に多数の条件が課せられている。バルクの電解質は、許容できる電池性能を実現できるだけでなく、過充電および動作温度以上における濫用の両者に対する保護も実現する必要がある。ところが、これら条件をすべて十分に満足するバルクの電解質を特定するのは難しく、また各場合に応じて最適に近い結果を得ることはさらに難しい。例えば、好適な電圧および好適な温度のいずれにおいても重合は生じない。このように、電池の動作範囲が望ましくない程に制限される上に、好適な安全特性も得られない。そして、それゆえ、独立した手段によって、過充電および動作温度以上における濫用に対して保護を与えることが好ましい。

【0008】通常は、特定温度（動作停止温度）で溶解、すなわち動作を停止する適当なセパレータを使用することによって、ある種の電氣的濫用（例えば、短絡）から生じる動作温度以上の温度に対して保護を与えている。短絡による濫用が生じると、このセパレータが溶解したときに、電池の内部抵抗が著しく高くなり、電池を保護する。このためには、微孔性ポリオレフィンセパレータが適当である。通常、リチウム電池には、動作停止温度がそれぞれ約155℃および約125℃の微孔性ポリプロピレンおよびポリエチレンが用いられる。

【0009】上記ヨーロッパ特許出願明細書に記載されている好適な実施態様では、通常は3.4ボルトに充電されている電池に、1,3-ジオキサン溶剤およびLiAsF₆、塩からなる電解質を使用している。さらに、この好適な実施態様では、通常の動作時に望ましくない重合を未然に防止するために重合防止剤が必要であった。しかし、電圧がより高い電池（例えば、代表的な市販リチウムイオン形電池）に使用するのに好適な電解質は記

載されていない。

【0010】複素環式化合物を始めとするある種の芳香族化合物については、電気化学的に重合できることは公知である（例えば、R. J. Waltman et al. は J. Electrochem. Soc., 131 (6), 1452-6, 1984 で電解重合したポリチオフェンの特性について検討している）。さらに、リチウム電池（一例が松下の特開平 4-272659 号公報に開示されている）を始めとする各種の電気化学的装置を開発する際の電極としてある種の複素環式化合物の重合体が使用されている。

【0011】また、ある特定の再充電可能な非水系リチウム電池には、一部の芳香族化合物が電解質溶剤混合物及び／又は電解質溶剤添加剤として使用されている。例えば、電解質溶剤及び／又は電解質添加剤としてトルエンを使用して、（特開平 4-249870 号に開示されているような）サイクル寿命の延長及び／又は（特開平 4-332479 号に開示されているように）過充電時における（米国特許明細書第 4943497 号に記載されているのと同様な）内部遮断装置の提供を達成している。しかし、これら出願には、添加剤の電気化学的重合能力から生じる潜在的な安全面に関する利点についてはなにも示されていない。また、添加剤の重合の結果、これら出願に記載されている実施例が過充電時に実際に安全面において利点をもつかどうかは明らかではない。

（すなわち、上記後者の公開公報における内部遮断装置の早期動作などの、過充電時に生じるなにかが重合を未然に防止するのかが、及び／又は重合の結果、安全性の改善が認められないのかが明らかではない）。

【0012】さらに、ある特定の再充電可能な非水系リチウム電池のサイクル寿命を延長する目的で、一部の芳香族複素環式化合物が電解質溶剤添加剤として使用されている。特開昭 61-230276 号公報には、フラン溶剤添加剤からなる電解質を使用する実験室試験用電池が、めっきリチウム金属についてはサイクル効率を改善することが確認されている。また、特開昭 61-147475 号公報には、負極をポリアセチレンとし、正極を TiS_2 とし、チオフェン溶剤添加剤からなる電解質を使用した電池が、添加剤を使用しない以外は同様な電池と比較した場合、サイクル特性においてすぐれていることが示されている。しかし、いずれの出願にも、添加剤の電気化学的重合能力から生じる潜在的な安全面における利点についてはなにも記載がない。また、添加剤を配合した結果、これら公報に記載されている事例が過充電時に実際に安全面において利点をもつかどうかは明らかではない。（すなわち、過充電時に生じる他の事態が、重合を未然に防止するのかが、及び／又は重合の結果、安全性の改善が認められないのかが明らかではない）。

【0013】

【課題を解決するための手段】液体電解質を含有するあ

る種の非水系再充電可能なリチウム電池の場合、電解質添加剤として少量の芳香族化合物を使用することによって、過充電の濫用に対して保護できる。すなわち、本発明は、このような芳香族添加剤を利用する過充電に対する保護方法、およびこのような添加剤を配合した電池の両者を提供するものである。

【0014】一般に、これら電池はリチウム挿入化合物正極、リチウム化合物負極（例えば、リチウム金属、リチウム合金、あるいはリチウム挿入化合物）、セパレータ、および非水系液体電解質からなる。従来より知られているように、電池の場合、その通常の最大動作電圧以上の電圧でバルク状の非水系液体電解質が重合して、その内部抵抗が高くなると、過充電の濫用に対して保護できる。ところが、このような条件でも、バルク状の非水系液体電解質の重合が起きず、したがって電池を保護できない場合には、この代わりに、少量の重合性芳香族添加剤を液体電解質に混入して、使用できることを発見した。少量であっても、過充電の濫用に対して電池を保護するのに十分な量でなければならない。この芳香族添加剤は、最大動作電圧以上の電圧で重合し、十分保護できる程度に電池の内部抵抗を高くするものである。バルクの電解質の場合、これ以外にも望ましい特性を示すが、過充電の濫用に対する保護という望ましい特性を犠牲にせず使用できる。

【0015】特に好適な添加剤は芳香族化合物であることを発見した。電解質／添加剤混合物において、十分な保護を与える芳香族添加剤の量は約 1%～4% である。芳香族添加剤としては、ビフェニルを電解質／添加剤混合物について約 2.5 重量% で使用できる。あるいは、R が臭素、塩素、またはフッ素からなる群から選択するハロゲンである 3-R-チオフェンも芳香族添加剤として使用できる。好ましい添加剤は 3-クロロ-チオフェンであり、電解質／添加剤混合物について約 2～約 4 容量% の範囲で使用する。さらに、フランも使用できる添加剤であり、その使用量は好ましくは上記混合物について約 1 容量% である。

【0016】本発明の電池は、その最大動作充電電圧が、リチウムイオン形電池が代表例である 4 ボルト以上である。リチウム挿入化合物正極としては $Li_xMn_2O_4$ が使用できるが、 Li_xCoO_2 および Li_xNiO_2 からなる群から選択することもできる。リチウム化合物負極としては、炭素質系挿入化合物が使用できる。液体電解質溶剤としては、エチレンカーボネートおよびジエチルカーボネートからなる溶剤、さらにメチルエチルカーボネートを含有する溶剤が使用できる。液体電解質溶剤としては、 $LiPF_6$ が使用できる。

【0017】本発明の電池の場合、内部のセパレータの動作停止温度を、電池温度がこの動作停止温度以上になると、電池の内部抵抗が高くなって、熱的な濫用時に電池を保護するようにし、またこの動作停止温度未満では

重合しない芳香族添加剤を使用すると、過充電および動作温度以上の温度のいずれに対しても保護できる。このように、これら保護機能の両者の特徴を独立して選択、あるいは変更できる。このような場合に使用するセパレータとしては、従来のリチウム電池と同様なものが使用できる。すなわち、微孔性ポリオレフィン膜を使用でき、その動作停止温度はほぼポリオレフィンの融点である。ポリオレフィンとしては、ポリプロピレンおよびポリエチレンからなる群から選択できる。

【0018】

【発明の実施の形態】非水系の再充電可能な電池の場合、いずれも設計構成する際に、性能特性と安全特性との間に妥協点を求めるようにしている。ある種の非水系電解質では、安全性をより重視した電解質を選択した場合よりも、性能が実質的に改善していることが多い。このため、これら特性をできるだけ独立して実現できるようにすることが強く望まれている。通常、2種類の電解質を同量使用した（おそらく一つは性能に、もう一つは安全性に関与するものと考えられる）混合物の場合、得られる実際の特性は、個々の電解質から予想される最適な特性をはるかに下回る結果になる。ところが、少量の添加剤を使用した場合には、バルクの電解質のその他の特性にほとんど影響を与えずに、十分機能することが多い。すなわち、ある種の非水系の再充電可能な電池では、適当な芳香族添加剤を電解質に配合することによって過充電に対して保護を与えることができる。

【0019】1979年にWillard Grant

Press社から発行された、R. J. Fessenden等を著者とする“Organic Chemistry”で議論されているように、用語「芳香族」と*

は、 π 電子の非局在化によって実質的に安定化される環式化合物の部類を指すものである。このような化合物は環構造か平面構造を持ち、環の各原子は環の平面に対して直交するp軌道を持つ(sp^2 -混成状態)。また、環系には $4n+2$ 個の π 電子(n は整数である)が存在しなければならない(ヒュッケル則)。用語「複素環式」とは、(The Condensed Chemical Dictionary, 第9版, G. G. Hawley, Van Nostrand Reinhold, 1977年参照)、通常は5員か6員の閉環構造を指すものである。この場合、環中の一つかそれ以上の原子は炭素以外の原子(例えば、硫黄、酸素、及び窒素)である。

10

20

【0020】芳香族環式化合物は、例えば、トルエン、ビフェニルなどである。芳香族複素環式化合物は、例えば、フラン、チオフェン、およびこれらの誘導体である。複素環式芳香族化合物を始めとする多くの芳香族化合物の重合電位やその他の関連する特性に関する情報は各種文献に記載されている。表1に、このような化合物のいくつかについての重合電位を示す。なお、重合電位は、ある程度は、電気化学的系に使用する電極やその他の電解質成分に依存するものである。したがって、各種文献に記載されている値は、本発明に使用できる可能性のある芳香族化合物の候補を選定するのに有用である。現実の電池条件下では、電池の最大動作充電電圧以上ではあるが、電池が危険になる過充電電圧(例えば、発火直前の過充電電圧)未満の電圧で重合する化合物が適当である。

【0021】

【表1】

芳香族化合物	重合電位(V) (対Li/Li ⁺)	文献
チオフェン	5.34	1
3-プロモチオフェン	5.401	1
3-クロロチオフェン	5.461	1
3-フルオロチオフェン	5.481	1
1,2-ジメトキシベンゼン	4.937	2
1-メチル-3-(ヒドロキシメチル)ベンゼン	4.411	3
フラン	5.20	4
ビフェニル	4.70	5

【0022】参考文献:

1. A.E. Kassmi et al., J Electroanal. Chem., 373 (1994) 241

2. O.P. Marquez et al., J Electrochem. Soc., 142 (1995) 707

50 3. H. Mao et al., J Electroanal. Chem., 265 (1989)

9) 127

4. 以下の説明的実施例cに示す

5. 以下の18650電池の実施例7に示す。

【0023】前記の重合電圧基準を満足する添加剤は、従って、過充電保護添加剤として潜在的に適当である。しかし、現実の電池環境では、重合はやや異なって進行する。また、添加剤が重合しても、電池の内部電圧が十分に高くないこともあり、過充電時に電池を実際に保護することに失敗することもある。最後に、添加剤の量についていえば、これ以外の点で、電池性能が大きく影響を受けないような量でなければならない。したがって、適当な添加剤はリチウムに対して、また電極に対しても比較的不活性でなければならない。(すなわち、これらと反応したり、あるいはこれらに挿入されるようなものであってはならない)。また、適当な添加剤は、正常な動作時に電池の内部抵抗、あるいはインピーダンスを実質的に高くしてはならない。(すなわち、電気二重層インピーダンスなどに悪影響を与えてはならない)。

【0024】したがって、本発明のパラメータを確立するため、数多くの試験を実施して、所定の電池用途にはどのような添加剤が好適であるかを決定した。これら試験では、候補となる添加剤の量を変えて配合した試作電池の過充電試験も行なう。使用可能量の添加剤の選択時に、あるいは選択後に、性能への悪影響を完全に試験するために、試作電池についてある種の性能試験が必要である。

【0025】添加剤の存在を別にすれば、本発明電池の構成は従来電池と同様である。一般的には、電池組み立て時のある好適な時点で、使用可能量の添加剤をバルクの電解質に混合する。いうまでもなく、バルクの電解質および添加剤の特性(例えば、蒸気圧、毒性など)の違いに応じて多少の操作上の変更が必要である。

【0026】市販されている非水系の再充電可能なリチウム電池は各種の形状(すなわち、角柱状電池や小形のコイン形電池)をもち、多くの異なる成分を使用することができる。リチウムイオン形電池製品の好ましい構成については、図1に従来の螺旋状巻回電池として横断面図を示す。正極箔1、負極箔2、およびセパレータとして作用する、2枚の微孔性ポリオレフィンシート3を螺旋巻きにしてゼリーロール4を作製する。

【0027】正極箔は、薄いアルミニウム箔に、リチウム化遷移金属酸化物などの適当な粉末状(粒度が例えば約10 μ m)正極材料、所望ならば他の粉末状正極材料、結合剤、および導電性希釈剤からなる混合物を塗布して作製する。塗布方法の代表例では、まず、適当な液体担体に結合剤を溶解してから、この溶液に加えて他の粉末状固体成分を使用して、スラリーを作製する。次に、基体箔に均一にスラリーを塗布する。その後、担体溶剤を蒸発除去する。多くの場合、このようにしてアルミニウム箔基体の両側を塗布処理してから、正極箔をカ

レンダー処理する。

【0028】負極箔の場合は、正極材料の代わりに粉末状(粒度が例えば約10 μ m)の炭素質系挿入化合物を使用し、そして通常はアルミニウムの代わりに薄い銅箔を使用する以外は、上記と同様にして作製する。また、負極箔の幅を正極箔の幅よりわずかに広くして、負極箔が常に正極箔に確実に対向するようにする。

【0029】ゼリーロール4を通常の電池缶10に挿入する。ヘッダー11およびガスケット12を使用して、電池15を密封する。所望ならば、別な安全装置をヘッダーに組み込んでよい。電池に過剰な発生した場合に破裂する安全口を組み込んでおくことが多い。また、ヘッダー内に正特性サーミスタ(PTC)を組み込んで、電池の短絡電流能を制限することも可能である。ヘッダー11の外面を正端子として、そして電池缶10の外面を負端子として使用する。

【0030】正極タブ6および負極タブ7を適当に接続して、内部電極と外部端子を接続する。適当な絶縁片8および9を挿入して、内部短絡の可能性を未然に防止することができる。ヘッダー11を電池缶10をクリンプして電池を密封する前に、電解質5を加えて、ゼリーロール4の微孔空間を充填する。本発明の電池の場合、電解質5はさらに所定量の重合性添加剤を含有する。

【0031】以下の実施例に示すように成功した実験に基づき、ある種のリチウムイオン形電池の場合、少量の重合性添加剤を電解質に配合すると、過充電に対して十分な保護を与えることができることがわかった。悪い意味でも、また良い意味でも理論には拘らないが、正極において添加剤の重合が生じた結果、正極表面に絶縁性重合体が生成したものと考えられる。生成した重合体の性質およびその有効な範囲に応じて、正極を絶縁し、電池の内部抵抗を実質的に高くするためには、ごく薄い膜が必要ことがある。さらに、代表的なリチウムイオン形電池の場合、正極は、薄く、容積の小さい微孔性セパレータと物理的に密接している。多孔性で、容積が比較的大きい負極内の添加剤は正極に向かって移動し、これに接触して重合する。おそらく、この結果、セパレーター正極界面に重合体が高濃度で生成するものと考えられる。この界面に重合体が高濃度で生成すると、セパレータを被覆する結果、(バルクの電解質に対して)全体的に重合体の量が比較的小く少量であっても、電池の内部抵抗が実質的に高くなる。

【0032】ところが、逆に、(例えば、ジメトキシベンゼンがそうであるように)、多孔性で繊維状の重合体が生成すると、電解質中におけるイオンの輸送を妨害するのには、あるいは正極と電解質の界面を被覆するのには有効ではない。さらに、一部の重合体はそれ自体がかなりすぐれたイオン伝導体であり、ある種の開発的な再充電可能なリチウム電池のバルクの電解質として使用できる可能性がある。

【0033】多くの芳香族化合物は、それにもかかわらずある種のリチウムイオン形電池用途において過充電保護を与えるため、同じ化合物が他のリチウム電池系においても同様な過充電保護を与えるものと考えられる。

(なお、このような添加剤が高分子電解質において十分な移動性を示し、ほぼあらゆる状態においても機能するということはありえないが、固体重合体電解質からなる電池でさえも、このような添加剤を配合することによって、相当な過充電保護を実現することは十分に考えられることである)。

【0034】一般的な芳香族化合物は、かなり簡単に開環して、本発明が対象とするのに好適な電圧範囲で電気化学的に重合できる環構造をもつ化合物である。多くの複素環式化合物の環構造中に異種原子が存在すると、隣接する炭素原子の電子数が増すので、これら部位で環構造が容易に重合する。他の不飽和環化合物の場合には、電気化学的にこれ程容易には重合しない。また、芳香族化合物は少量でもリチウム電池の化学作用に対して適合することが多い。

【0035】ところが、芳香族化合物は150℃程度未満の温度では重合しない。すなわち、このような芳香族化合物は通常の最大動作電圧未満では、本発明の実施態様においては重合しない。熱重合は、したがって、通常動作における要素でもないし、熱的な濫用における要素でもない。すなわち、動作可能温度以上の温度に対して保護を与える別な独立した手段も使用できる。以下、実施例によって本発明のいくつか態様を説明するが、これら実施例はどのような意味においても本発明を制限するものではない。

【0036】

【実施例】既に説明し、かつ全体を図1に示した18650型サイズ(直径が18mmで、高さが650mm)の円筒形電池を作製した。正極1は、幅が約5.4cm、長さが約49.5cmの薄いアルミニウム箔の両側にLiMn₂O₄粉末、炭素質系導電性希釈剤、およびポリフッ化ビニリデン(PVDF)結合剤からなる混合物を均一に塗布して作製した。塗布量は約49mg/cm²であった。負極2については、長さが正極と同じであるが、幅が0.2mm広い、薄い銅箔に、球状黒鉛粉末、カーボンブラックSuper S(Ensagri社の商標)およびポリフッ化ビニリデン(PVDF)結合剤(球状黒鉛粉末に対してそれぞれ約2重量%および約10重量%の量で使用)からなる混合物を均一に塗布して作製した。塗布量は約19mg/cm²であった。微孔性ポリプロピレン膜Celgard 2502(登録商標)を使用してセパレータを作製した。特にことわらないかぎり、電解質5として、EC/DEC容量比が30/70の、エチレンカーボネート(EC)およびジエチルカーボネート(DEC)からなる溶剤混合物に溶解した1MのLiPF₆塩の溶液を使用した。各電池には

ば5cm³の電解質を使用した。電池には、圧力開放口を設けた以外は、保護手段は何も設けなかった。

【0037】電気試験は、電池を21±1℃にサーモスタットで温度調節して実施した。電池すべてについて、4.2ボルトの通常の最大動作電圧に充電し、放電してから、再度同じ電圧に充電することによって、まず状態調節した。なお、指摘したところでは、電流を制限した、一定電圧充電(最大0.5A、4.2V)、および3.0ボルトのカットオフまで1アンペアで一定の電流放電を使用して、さらにサイクル試験を行なった。20サイクルおきに、段階的に、電流値が小さくなる(1A、0.5A、0.25A、0.125A)放電電流を適用して、容量損失が認められた場合に、それがより低い放電率で回復したかどうかを、すなわち、容量の出力損失がインピーダンスの蓄積から生じたかどうかを調べた。

【0038】18650型電池の実施例

実施例1

上記のようにして、従来の18650型電池4個を組み立て、10ボルトで3アンペアの能力のある電源を使用して、45℃の周囲温度で過充電試験を実施した。約0.2時間の過充電で、すべての電池が激しい漏れを示し、燃焼して大きな炎を発生した。図2aに、代表的な従来の電池に関する、過充電時における時間に対する電圧、温度、および電流データを示す。激しい漏れが生じる直前の電池電圧は約5.3ボルトであった。上記以外の従来の電池についても、サイクル試験を上記のようにして実施した。図3に、これら従来の電池のうちの一つについて、代表的なすぐれた容量対サイクル数特性を示す。

【0039】実施例2

上記実施例1と同様にして、4個の18650型電池を組み立て、過充電試験を実施した。なお、電解質には2容量%の3-クロロチオフェンを添加剤として配合した。過充電中、電圧が約4.8ボルトに達した時点で、添加剤の重合が開始した。電池電圧が能力の限界まで高くなったことからわかるように、電池の内部抵抗が高くなった。いずれの場合にも、漏れや火災は認められなかった。図2bに、代表的な電池に関する、過充電時における時間に対する電圧、温度、および電流データを示す。また、この添加剤を含有する電池をさらに2個作製し、実施例1と同様にして、サイクル試験を実施した。図3に、代表的な電池に関するデータを示す。得られた容量対サイクル数の結果は従来の電池と同様である。

【0040】実施例3

上記実施例2に記載したようにして、3個の18650型電池を組み立て、過充電試験を実施した。ただし、電解質には、添加剤として4容量%の3-クロロチオフェンを配合した。いずれの場合も、過充電時、実施例2の結果と同様な結果が得られ、漏れも火災も発生しなかった。この添加剤を含有する電池をさらに2個作製して、

実施例2と同様にしてサイクル試験を行なった。図3に、代表的な電池に関するデータを示す。得られた容量対サイクル数結果は従来電池と同様である。

【0041】実施例4

上記実施例2と同様にして4個の18650型電池を組み立て、過充電試験を実施した。ただし、電解質としては、EC/DEC/EMCの容量比が30/20/50の、エチレンカーボネート(EC)、ジエチルカーボネート(DEC)、およびメチルエチルカーボネート(EMC)からなる溶剤混合物に2容量%の3-クロロチオフェン添加剤を配合したものを使用した。いずれの場合も、過充電時、実施例2の結果と同様な結果が得られ、漏れも火災も発生しなかった。この添加剤を含有する電池を2個作製し、実施例2と同様にしてサイクル試験を行なった。得られた容量対サイクル数の結果は従来電池と同様であった。

【0042】実施例5

上記実施例1と同様にして、4個の18650型電池を組み立て、過充電試験を実施した。なお、電解質には2容量%の3-プロモチオフェンを添加剤として配合した。いずれの場合、同様に、漏れも火災も認められなかった。この添加剤を含有する電池をさらに2個作製し、サイクル試験を実施した。この添加剤を用いた場合、50サイクル時の容量出力は従来電池の約半分であった。換言すれば、この添加剤は有効ではあったが、サイクル寿命にかなりの悪影響を持つものであった。

【0043】実施例6

上記実施例1と同様にして、4個の18650型電池を組み立て、過充電試験を実施した。ただし、電解質には、添加剤として1容量%のフランを配合した。いずれの場合も、漏れも火災も認められなかった。この添加剤を含有する電池をさらに2個作製して、実施例1と同様にしてサイクル試験を行なった。図3に、代表的な電池に関するデータを示す。得られた容量対サイクル数の結果は従来電池と同様である。

【0044】実施例7

上記実施例4と同様にして、4個の18650型電池を組み立て、過充電試験を実施した。但し、電解質には、添加剤として2.5重量%のビフェニルを配合した。

(なお、ビフェニルは室温で固体なため、定量化する場合、容量比よりも重量比のほうが便利である)。いずれの場合も、漏れや火災は認められなかった。図4に、代表的な電池について、過充電時の電圧、温度、および電流データを示す。

【0045】実施例8

上記実施例1と同様にして、4個の18650型電池を組み立て、過充電試験を実施した。なお、電解質には2容量%の1,2-ジメトキシベンゼンを添加剤として配合した。いずれの場合も、漏れも火災も認められなかった。この添加剤を含有する電池をさらに2個作製し、サ

イクル試験を実施した。この添加剤を用いた場合、50サイクル時の容量出力は従来電池の約半分であった。換言すれば、この添加剤は有効ではあったが、サイクル寿命にかなりの悪影響をもつものであった。

【0046】これら試験結果から、少量の添加剤ビフェニル、3-クロロチオフェン、およびフランが、ある種の特定な電池系に対して、そのサイクル寿命特性に悪影響を与えずに、過充電保護を与えることが確認できる。3-プロモチオフェンの場合は、過充電保護を与えることは与えるが、この特定電池系においてはかなりのサイクル容量の損失をもたらすものである。このように、供試電池系には、3-プロモチオフェンは好ましくない。添加剤として2%という水準の1,2-ジメトキシベンゼンは特定の供試電池系を保護するには不十分ではあるが、(ただし、1,2-ジメトキシベンゼンは重合電圧に基づけば潜在的な候補の一つである)、サイクル寿命に悪影響を与えるのには十分である。特定の供試電池系に対しては、1,2-ジメトキシベンゼンは好適ではないように考えられる。

【0047】説明的実施例

a) 3-クロロチオフェンを2時間130℃(沸点の直下の温度)でオープン中で加熱した。重合体生成の徴候はなかった。したがって、3-クロロチオフェンは沸点以下の温度で熱重合しないと考えられる。

【0048】b) 実験室規模のコイン形電池を従来の2325型の部材を用いて組み立てた。組み立ては、乾燥室で行なった以外は、J. R. Dahn et al., *Electrochimica Acta*, 38, 1179 (1993)の記載に準じた。負極として、厚さが125μmのリチウム金属箔を使用した。セパレータとしてはCelgard 2502微孔性ポリプロピレン膜を使用した。正極としては、耐腐食性のケースそれ自体を使用した。電解質としては、実施例2の電解質を使用した。電圧電流測定サイクルを実施したところ、添加剤の重合の結果、電流が約4.8ボルトで増大することが認められた。このように、この電気化学的電池系における3-クロロチオフェンの重合電位は表1に示したものと異なるようにみえる。次に、コイン形電池を解体した。黒色の重合体が正極ケース上に認められ、またセパレータの正極側にも認められた。

【0049】c) 実施例b)と同様にして実験室規模のコイン形電池を構成した。但し、電解質としては、さらに2容量%のフランを添加剤として含有する実施例1)の電解質を使用した。電圧電流測定サイクルを実施したところ、添加剤の重合の結果、電流が約5.2ボルトで増大することが認められた。次に、コイン形電池を解体した。重合体の生成が正極ケース上に認められ、またセパレータの正極側にも認められた。

【0050】d) 実施例b)と同様にして、実験室規模のコイン形電池を構成した。但し、電解質としては、ジ

オキサン溶剤に溶解した1MのLiPF₆のみを使用した。5.9ボルト以下で電圧電流測定サイクルを実施した。次に、コイン形電池を解体した。重合体の生成は認められなかった。この電気化学的電池系では、ジオキサンは電気化学的には重合しないように思われる。

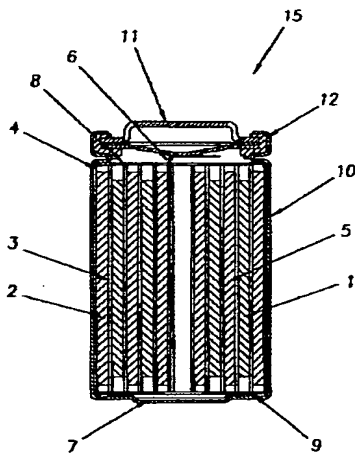
【0051】以上の説明から、当業者にとっては明らかなように、本発明の精神または範囲から逸脱せずに、本発明を実施するさいには、多くの変更や改変が可能である。即ち、本発明の範囲は、以下の特許請求の範囲に定義されている実体に従って解釈すべきである。

【0052】

【発明の効果】本発明により、繰り返し充放電後の容量の低下が少なく、インピーダンスの増加が小さいリチウム電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】



*【図1】円筒形の螺旋形リチウムイオン電池の好適な実施態様を示す横断面図である。

【図2】実施例1における従来電池および実施例2における本発明電池に関する過充電時の電圧、温度、および電流データを示す図であり、

【図3】代表的な電池、すなわち実施例1、2、3および4に関する容量対サイクル数データを示す図である。

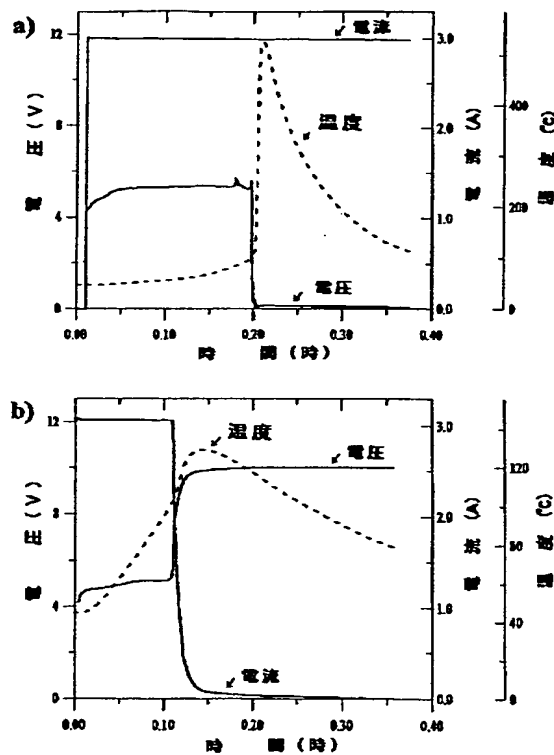
【図4】実施例7における本発明電池に関する過充電時の電圧、温度、および電流データを示す図である。

10 【符号の説明】

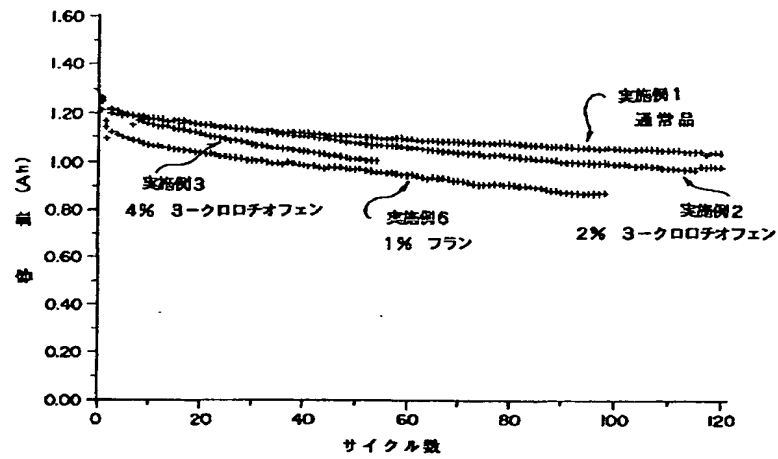
1…正極箔、2…負極箔、3…微孔性ポリオレフィンシート、4…ゼリーロール、5…電解質、6…正極タブ、7…負極タブ、8、9…絶縁片、10…電池缶、11…ヘッダー、12…ガスケット、15…電池

*

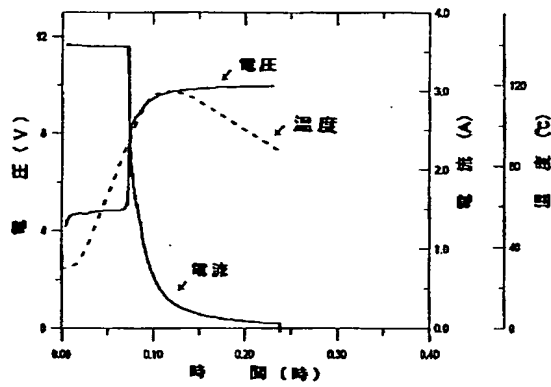
【図2】



【図3】



【図4】



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第7部門第1区分
 【発行日】平成11年(1999)7月2日

【公開番号】特開平9-106835
 【公開日】平成9年(1997)4月22日
 【年通号数】公開特許公報9-1069
 【出願番号】特願平8-213517
 【国際特許分類第6版】

H01M 10/40
 2/16
 4/02

【F I】

H01M 10/40 A
 2/16 P
 4/02 C

【手続補正書】

【提出日】平成10年4月6日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 最大動作充電電圧を有する非水系の再充電可能なリチウム電池において、

リチウム挿入化合物正極、

リチウム化合物負極、

セパレータ、

過充電濫用時に電池が保護される電池の最大動作電圧以上の電圧では重合を起こさない非水系の液体電解質、および上記液体電解質に混入した単量体の添加剤あるいは芳香族添加剤、

上記単量体あるいは芳香族添加剤が上記最大動作電圧以上の電池電圧で重合することによって、電池の内部電圧を高くし、過充電濫用時に電池を保護するようにした非水系の再充電可能なリチウム電池。

【請求項2】 添加剤が単量体添加物であり、液体電解質および単量体の混合物が5容量%未満の量の単量体添加剤を含有する請求項1に記載した非水系の再充電可能なリチウム電池。

【請求項3】 添加剤が芳香族添加剤であり、液体電解質および芳香族添加剤の混合物が1~4容量%の芳香族添加剤を含有することを特徴とする請求項1に記載の非水系の再充電可能なリチウム電池。

【請求項4】 芳香族添加剤がビフェニル、3-クロロ-チオフェン、フラン、あるいは3-R-チオフェン(ただし、Rは臭素、塩素、またはフッ素からなる群から選択するハロゲンである)であることを特徴とする請

求項3に記載の非水系の再充電可能なリチウム電池。

【請求項5】 添加剤がビフェニルであり、液体電解質およびビフェニルの混合物が2.5重量%のビフェニル添加剤を含有することを特徴とする請求項5に記載の非水系の再充電可能なリチウム電池。

【請求項6】 添加剤が3-クロロ-チオフェンであり、液体電解質および3-クロロ-チオフェンの混合物が2~4容量%の3-クロロ-チオフェンを含有することを特徴とした請求項4に記載の非水系の再充電可能なリチウム電池。

【請求項7】 液体電解質およびフランの混合物が1容量%のフランを含有することを特徴とする請求項4に記載の非水系の再充電可能なリチウム電池。

【請求項8】 a) 上記セパレータが動作停止温度をもち、電池温度がこの動作停止温度以上になったときに、電池の内部抵抗を高くすることによって、熱的濫用時に電池を保護し、そして

b) 上記芳香族添加剤が上記動作停止温度未満では重合しない、ことを特徴とする請求項2に記載の非水系の再充電可能なリチウム電池。

【請求項9】 上記セパレータが微孔性ポリオレフィン膜で、上記動作停止温度がこのポリオレフィン膜の融点付近の温度であることを特徴とする請求項8に記載の非水系の再充電可能なリチウム電池。

【請求項10】 最大動作充電電圧を有し、かつリチウム挿入化合物正極、リチウム化合物負極、セパレータ、および過充電濫用時に電池が保護される電池の最大動作電圧以上の電圧では重合を起こさない非水系の液体電解質からなる非水系の再充電可能なリチウム電池に過充電に対して保護を与える方法において、

a) 電池の上記最大動作電圧以上の電池電圧で重合する単量体、あるいは芳香族添加剤を選択し、そして

b) 上記単量体添加剤が過充電濫用時に重合したときに、電池の内部抵抗を高くし、電池を保護するのに十分な量で上記単量体添加剤を上記液体電解質に混入することからなる、ことを特徴とする非水系の再充電可能なリチウム電池において過充電に対して保護を与える方法。

【請求項11】 添加剤が単量体添加剤であり、液体電解質および単量体添加剤の混合物が5容量%未満の単量体添加剤を含有することを特徴とする請求項10に記載の方法。

【請求項12】 添加剤が芳香族添加剤であり、添加剤／電解質混合物が1～4容量%の芳香族添加剤を含有することを特徴とする請求項10に記載の方法。

【請求項13】 芳香族添加剤がビフェニル、3-クロロ-チオフェン、フラン、あるいは3-R-チオフェン（ただし、Rは臭素、塩素、またはフッ素からなる群から選択するハロゲンである）であることを特徴とする請求項12に記載の方法。

【請求項14】 添加剤が芳香族添加剤であり、液体電解質およびビフェニルの混合物が2.5重量%のビフェニル添加剤を含有することを特徴とする請求項26に記載の方法。

【請求項15】 添加剤が3-クロロ-チオフェンであり、3-クロロ-チオフェン／電解質混合物が2～4容量%の3-クロロ-チオフェンを含有することを特徴と

する請求項13に記載の方法。

【請求項16】 添加剤がフランであり、フラン／電解質混合物が1容量%のフランを含有することを特徴とする請求項13に記載の方法。

【請求項17】 最大動作充電電圧を有し、かつリチウム挿入化合物正極、リチウム化合物負極、動作停止温度を有し電池温度がこの動作停止温度以上になったときに、電池の内部抵抗を高くすることによって、熱的濫用時に電池を保護するセバレータ、および過充電濫用時に電池が保護される電池の最大動作電圧以上の電圧では重合を起こさない非水系の液体電解質からなる非水系の再充電可能なリチウム電池の過充電および使用可能温度以上の温度に対して保護を与える方法において、上記液体電解質に、上記最大動作電圧以上の電池電圧では重合するが、上記動作停止温度未満では重合しない芳香族添加剤を混合する際に、上記芳香族添加剤が過充電濫用時に重合した後、電池の内部電圧を高くし、電池を保護するのに十分な量で上記添加剤を使用することを特徴とする過充電および使用可能温度以上の温度に対して保護を与える方法。

【請求項18】 セバレータが微孔性ポリオレフィン膜で、上記動作停止温度がこのポリオレフィン膜の融点付近にあることを特徴とする請求項17に記載の方法。

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載
 【部門区分】第 7 部門第 1 区分
 【発行日】平成 13 年 3 月 16 日 (2001. 3. 16)

【公開番号】特開平 9-106835
 【公開日】平成 9 年 4 月 22 日 (1997. 4. 22)
 【年通号数】公開特許公報 9-1069
 【出願番号】特願平 8-213517
 【国際特許分類第 7 版】

H01M 10/40
 2/16
 4/02

【F I】

H01M 10/40 A
 2/16 P
 4/02 C

【手続補正書】
 【提出日】平成 11 年 6 月 8 日 (1999. 6. 8)
 【手続補正 1】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】請求項 1
 【補正方法】変更
 【補正内容】
 【請求項 1】 最大動作充電電圧を有する非水系の再充電可能なリチウム電池において、
 リチウム挿入化合物正極、
 リチウム化合物負極、
 セバレータ、
 過充電濫用時に電池が保護される電池の最大動作電圧以上の電圧では重合を起こさない非水系の液体電解質、および上記液体電解質に混入した単量体の添加剤あるいは芳香族添加剤、
 上記単量体あるいは芳香族添加剤が上記最大動作電圧以上の電池電圧で重合することによって、電池の内部抵抗を高くし、過充電濫用時に電池を保護するようにした非水系の再充電可能なリチウム電池。
 【手続補正 2】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】請求項 14
 【補正方法】変更
 【補正内容】
 【請求項 14】 添加剤が芳香族添加剤であり、液体電

解質およびビフェニルの混合物が 2. 5 重量%のビフェニル添加剤を含有することを特徴とする請求項 12 に記載の方法。

【手続補正 3】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】請求項 17
 【補正方法】変更
 【補正内容】

【請求項 17】 最大動作充電電圧を有し、かつリチウム挿入化合物正極、リチウム化合物負極、動作停止温度を有し電池温度がこの動作停止温度以上になったときに、電池の内部抵抗を高くすることによって、熱的濫用時に電池を保護するセバレータ、および過充電濫用時に電池が保護される電池の最大動作電圧以上の電圧では重合を起こさない非水系の液体電解質からなる非水系の再充電可能なリチウム電池の過充電および使用可能温度以上の温度に対して保護を与える方法において、上記液体電解質に、上記最大動作電圧以上の電池電圧では重合するが、上記動作停止温度未満では重合しない芳香族添加剤を混合する際に、上記芳香族添加剤が過充電濫用時に重合した後、電池の内部抵抗を高くし、電池を保護するのに十分な量で上記添加剤を使用することを特徴とする過充電および使用可能温度以上の温度に対して保護を与える方法。